



#4
9-14-00



Bescheinigung

Die Degussa-Hüls Aktiengesellschaft in Marl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kautschukmischungen"

am 3. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Sitz der Anmelderin wurde geändert in:
Frankfurt am Main/Deutschland.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L, C 08 K und B 60 C der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 15 281.0

Nietiedt

Kautschukmischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Herstellung von Formkörpern.

- 5 Es ist bekannt, schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen, wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan oder Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan als Silanhaftvermittler oder Verstärkungsadditiv in oxidisch gefüllten Kautschukmischungen, unter anderem für
10 die Herstellung von Laufflächen und andere Teile von Autoreifen einzusetzen (DE 2 141 159, DE 2 212 239, DE 195 444 69 A1, US 3 978 103, US 4 048 206, EP 784 072 A1).

Zudem ist die zusätzliche Verwendung von Alkylsilanen in Kautschukmischungen um die Mischungsviskosität abzusenken
15 bekannt (EP 795 577 A1, EP 864 605 A2).

Bei der Herstellung von Kautschukmischung mit Organosilanen und einem Füllstoff, beispielsweise einer gefällten Kieselsäure, vollzieht sich während des Mischprozesses, beispielsweise in einem Innenmischer, eine chemische
20 Reaktion. Bei dieser chemischen Reaktion handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, die mit einer erheblichen Freisetzung von Alkohol verbunden ist. Wie in der Literatur beschrieben [A.Hunsche, U.Görl, A.Müller, M.Knaack, T.Göbel, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **50**, 881 (1997)], setzt sich diese
25 Kondensationsreaktion aus einer Primärreaktion, bei der eine Ethoxygruppe mit einer Silanolgruppe der Kieselsäure reagiert, und einer Sekundärreaktion zwischen zwei Ethoxygruppen, die zu einer Quervernetzung zwischen den Silanmolekülen führt, zusammen. Durch diese Reaktionen
30 können bei der Verwendung von triethoxyfunktionalisierten Silanen, nach dem Stand der Technik, bis zu drei Mol Ethanol pro Mol Silizium abgespalten werden.

Dieser abgespaltene Alkohol verursacht teilweise erhebliche technische Probleme bei der Weiterverarbeitung der Kautschukmischungen, wie Mischungsporosität bei der Extrusion oder unerwünschter Blasenbildung im Kautschuk selbst. Desweiteren ist eine Reduktion der Freisetzung von Alkohol während der Umsetzung aus Gesundheits- und Umwelts-
15 gründen erwünscht.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile des Standes der Technik durch den Einsatz von Organosilanen, die anstatt
10 der bisher verwendeten Trialkoxysilylfunktion Silylfunktionen mit weniger Alkoxygruppen besitzen, stark reduziert werden können.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Organosilanen der allgemeinen Struktur $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$
15 (I), wobei das Organosilan weniger als 3 Ethoxygruppen pro Silizium aufweisen kann.

Gegenstand der Erfindung sind Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Organosilane der allgemeinen Struktur

20 $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$ (I)

worin R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander, H, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Halogen bedeuten und die Anzahl der Alkylgruppen ≥ 1 ist; R^4 eine lineare oder verzweigte (C_1-C_{18}) Alkylidengruppe ist; $Z = H$,
25 Halogen, SCN, SH, $Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, wobei x einen Wert von 2 bis 10 einnehmen kann, enthalten.

Bevorzugt sind Organosilane der oben beschriebenen Art mit Dialkylmonoalkoxysilylfunktionen anstatt der üblicherweise verwendeten Trialkoxysilylfunktionen. Insbesondere
30 bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Bis-(3-[dimethyl-ethoxysilyl]polysulfan) Silane.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend Kautschuk, Füllstoff insbesondere

auch gefällte Kieselsäure ggf. weitere Kautschukhilfsmittel, sowie mindestens ein Organosilan, welches aus den oben beschriebenen Struktureinheiten aufgebaut ist und welches in Mengen von 0,1 bis 15 Gew-%, 5 bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, eingesetzt wird.

Aufgrund der geringeren Anzahl an Alkoxygruppen in den Organosilanen der allgemeinen Struktur (I) reduziert sich die unangenehme Alkoholfreisetzung bei der Verwendung 10 dieser in Kautschukmischprozessen. Verglichen mit der bekannten Arbeitsweise, beispielsweise durch einfache Verwendung von Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)-tetrasulfan (TESPT) als Haftvermittler verringert sich die maximal mögliche Alkoholentwicklung um 66 %.

15 Überraschenderweise wurde nur weiterhin gefunden, daß die mit den erfindungsgemäßen Silanen hergestellten Kautschukmischungen und die daraus hergestellten Vulkanisate gegenüber der Referenz mit einer Triethoxysilylfunktion, gemäß dem Stand der Technik, keine Nachteile hinsichtlich 20 ihrer gummitechnischen Eigenschaften aufweisen (Beispiel 1 und 2).

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Organosilane sowie die Zugabe der Füllstoffe erfolgt bevorzugt bei Masse-temperaturen von 100 bis 200 °C, sie kann jedoch auch 25 später bei tieferen Temperaturen (40 bis 100 °C) z.B. zusammen mit weiteren Kautschukhilfsmitteln erfolgen.

Die Organosilane können sowohl in reiner Form als auch aufgezogen auf einen inerten organischen oder anorganischen Träger dem Mischprozeß zugegeben werden. Bevorzugte Träger- 30 materialien sind Kieselsäuren, natürliche oder synthetische Silikate, Aluminiumoxid oder Ruß.

Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen in Frage:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können ggf. auch Heteroatome wie z.B. Si enthalten.
- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.
- Synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesiumsilikat oder -Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.

Bevorzugt werden Ruße mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g oder hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt durch Fällung von Lösungen von Silikaten, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g in Mengen von 5 bis 150 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Teile Kautschuk, eingesetzt.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10 bis 150 Gew.-Teile helle Füllstoffe, gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 0,3 bis 10 Gew.-Teile einer

Verbindung der Formel (I), jeweils bezogen auf 100 Gew.-
Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt.

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Kautschukmischungen
eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke.

5 Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W.
Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart
1980, beschrieben. Sie umfassen u. a.

- Polybutadien (BR)
- Polyisopren (IR)
- 10 - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1
bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR)
- Isobutylene/Isopren-Copolymerisate (IIR)
- Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten
von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR)
- 15 - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-
Kautschuk (HNBR)
- Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von
Kfz-Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte

- 20 Lösungs SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb
von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von
Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere
Kautschukhilfsprodukte, wie Reaktionsbeschleuniger,

- 25 Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren,
Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel,
Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier,
Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel,
organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie
30 Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol,

Hexantriol, die der Kautschukindustrie bekannt sind, enthalten.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf Kautschuk. Die Organosilane mit kautschukreaktiven Gruppen können alleine als Vernetzer dienen. In der Regel empfiehlt sich die Zugabe von weiteren Vernetzern. Als weitere bekannte Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und den Silanen der allgemeinen Struktur (I) kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z.B. für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Beispiele: Herstellung der Kautschukmischungen und Vulkanisate

Allgemeine Durchführungsvorschrift

Die Gummimischung wird zweistufig in einem Innenmischer
5 (Werner&Pfleiderer GK1.5N) mit einer Mischzeit von 6 und 5
Minuten bei einer Umdrehungszahl von 60-70 UPM bis zu einer
Ausstoßtemperatur von maximal 155°C, gefolgt von einer
Aufmischstufe in einem Innenmischer bei maximal 90°C,
entsprechend der Rezeptur wie in folgender Tabelle 1
10 angegeben, hergestellt. Dabei bedeutet die Einheit phr
Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten
Rohkautschuks.

Allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-
mischungen und deren Vulkanisate sind beispielsweise
15 beschrieben in: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann,
Hanser Verlag 1994.

Die Vulkanisationszeit bei 165°C beträgt für die Prüfkörper
in Beispiel 1 16 min, für die in Beispiel 2 30 Minuten.

Tabelle 1

Substanz	Menge [phr]
1. Stufe	
Buna VSL 5025-1	96.0
Buna CB 24	30.0
Ultrasil VN3	80.0
ZnO	3.0
Stearinsäure	2.0
Naftolene ZD	10.0
Vulkanox 4020	1.5
Protector G35P	1.0
Silan	gemäß. Bsp.1, 2
2. Stufe	
Batch Stufe 1	
3. Stufe	
Batch Stufe 2	
Perkacit TBZTD	0.2
Vulkacit D	2.0
Vulkacit CZ	1.5
Schwefel	1.5

Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem

5 Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Von dem Butadien sind 73 % 1,2, 10 % cis 1,4 und 17 % trans 1,4 verknüpft. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100°C) von 50±5 auf.

Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4 Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von 97 %, einem trans 1,4-Gehalt von 2 %, einem 1,2-Gehalt von 1 % und einer Mooney-Viskosität zwischen 39 und 49.

- 5 Die Kieselsäure VN3 der Degussa AG besitzt eine BET-Oberfläche von 175 m². TESP (Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)disulfan) aus dem Referenzbeispiel 1 wird gemäß Patent D 195 414 04 hergestellt. Das Silan aus Beispiel 2, Bis-(3-[Dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan, wird nach dem
- 10 Stand der Technik durch die Hydrosilylierung von Chlordimethylsilan mit Allylchlorid, einer anschließenden Ethanolyse und Schwefelung analog zu dem in Patent D 197 342 95 A1 angegebenen Verfahren hergestellt.

- Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall
- 15 verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um PPD der Bayer AG und Protektor G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D (DPG) und Vulkacit CZ (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkacit TBZTD ist ein Handelsprodukt der Flexis S.A..

- 20 Die gummitechnische Prüfung erfolgt gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Prüfmethoden.

Tabelle 2

Physikalische Testung	Norm/ Bedingungen
ML 1+4, 100°C	DIN 53523/3, ISO 667
Vulkameterprüfung, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Zugversuch am Ring, 23°C Zugfestigkeit Spannungswerte Bruchdehnung	DIN 53504, ISO 37
Shore-A-Härte, 23°C	DIN 53 505
Ball-Rebound, 0, 23 und 60°C	ASTM D 5308
Viskoelast. Eigen., 0 und 60°C E* tan δ	DIN 53 513, ISO 2856
DIN-Abrieb, 10 N Kraft	DIN 53 516
Dispersion	ISO/DIS 11345

Beispiele 1 und 2:

Die Durchführung der Beispiele 1 (Vergleichsbeispiel) und 2 erfolgt gemäß der Allgemeinen Durchführungsvorschrift.

In Abänderung zu Vergleichsbeispiel 1 mit 5.8 phr TESP, wird der Mischung in Beispiel 2 4.3 phr Bis-(3-[Dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan, dies entspricht einer äquimolaren Dosierung, zugegeben. Folgende gummitechnische Daten für Rohmischung und Vulkanisat ergeben sich (Tabelle 3):

Tabelle 3

Rohmischung			
Merkmal	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2
ML(1+4) (3.Stufe)	[ME]	69	74
MDR, 165°C			
Dmax-Dmin	[dNm]	14,1	13,8
t 10%	[min]	2,4	3,1
Vulkanisat			
Merkmal	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2
Zugversuch am Ring			
Zugfestigkeit	[MPa]	16,3	17,1
Spannungswert 100%	[MPa]	1,5	1,6
Spannungswert 300%	[MPa]	6,2	6,4
Bruchdehnung	[%]	540	560
Shore-A-Härte	[SH]	60	59
DIN-Abrieb	[mm ³]	100	110
Ball-Rebound (0°C)	[%]	12,5	11,6
Ball-Rebound (23°C)	[%]	34,3	32
Ball-Rebound (60°C)	[%]	59,8	59,4
Dynamische Prüfung			
Dyn. Modul E* (0°C)	[MPa]	16,7	17,1
Dyn. Modul E* (60°C)	[MPa]	7,3	7,3
Verlust Modul tan δ (0°C)	[-]	0,444	0,476
Verlust Modul tan δ (60°C)	[-]	0,143	0,131
Dispersion	[-]	6	6

Die Daten in Tabelle 3 belegen, daß bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Dimethylethoxysilans (Bsp.2) keine Verschlechterung der gummitechnischen Eigenschaften gegenüber dem Triethoxysilan (Bsp.1) nach dem Stand der Technik zu verzeichnen ist. Vielmehr ist sogar ein Vorteil in dem abgesenkten tan δ (60°C)-Wert zu erkennen, der mit dem Rollwiderstand korreliert.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß sie Organosilane der allgemeinen Struktur
5 $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$ (I)
worin R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander, H,
(C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen bedeuten
und die Anzahl der Alkylgruppen ≥ 1 ist;
 R^4 eine lineare oder verzweigte (C₁-C₁₈)
10 Alkylidengruppe ist; Z= H, Halogen, SCN, SH,
S_x-R⁴-SiR¹R²R³, wobei x einen Wert von 2 bis 10
einnehmen kann, enthalten.
2. Kautschukmischungen gemäß dem Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
15 daß sie ein Organopolysulfansilan und ein
Organoalkylsilan enthalten.
3. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie die Organosilane in einer Menge von 0,1 bis 15
20 Gew.%, bezogen auf die Menge des eingesetzten
Kautschuks, enthalten.
4. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Organopolysulfansilan ein Silan mit:
25 R^1 = Ethoxy oder Methoxy, $R^2=R^3$ = Methyl, R^4 = Propyl oder
Isobutyl, und Z= S_x-R⁴-SiR¹R²R³, wobei x im
statistischen Mittel 2 bis 4 ist, ist.
5. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
30 daß das Organoalkylsilan ein Silan mit:

R^1 = Ethoxy oder Methoxy, $R^2=R^3$ = Methyl und R^4 =
(C1-C18)Alkyl ist.

6. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
5 daß sie einen Synthesekautschuk, eine Kieselsäure als
Füllstoff und eines der beiden Organosilanpolysulfane
Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan oder
Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan erhalten.
7. Kautschukmischungen gemäß gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß sie einen Synthesekautschuk, eine Kieselsäure als
Füllstoff und eines der beiden Organosilanpolysulfane
Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan oder
Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan sowie ein
15 Alkylsilan enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen gemäß
dem Ansprüchen 1 bis 7, die neben dem Kautschuk
mindestens einen weiteren Füllstoff enthalten,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
20 daß man ein Organosilanpolysulfan gemäß einem der
Ansprüche 1 und 4 verwendet.
9. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen, die
neben dem Kautschuk mindestens einen weiteren Füllstoff
enthalten,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß man ein Organosilanpolysulfan und ein
Organoalkylsilan gemäß einem der Ansprüche 1, 4 und 5
verwendet.
10. Formkörper, erhältlich aus einer Kautschukmischung
30 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
11. Formkörper gemäß Anspruch 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß es sich um einen Luftreifen handelt.

12. Formkörper gemäß Anspruch 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß es sich um eine Reifenlauffläche handelt.
13. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß einem der
5 Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern,
insbesondere Luftreifen oder Reifenlaufflächen.

Zusammenfassung

Kautschukmischungen

Kautschukmischungen, die ein Organosilan der allgemeinen Struktur $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$ (I) enthalten.